

PCT/JP00/00977

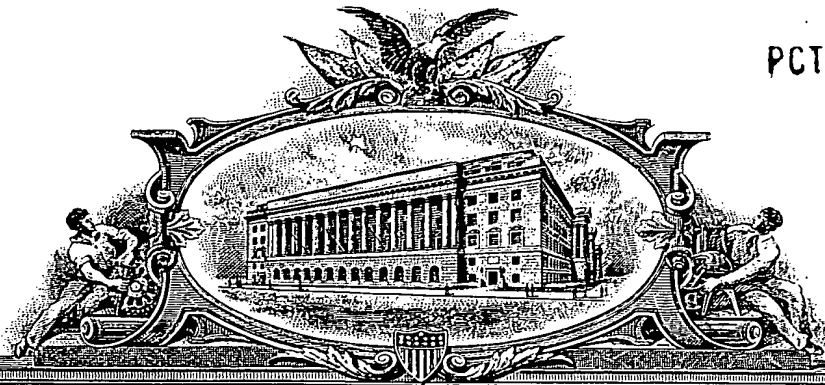
09.03.00

REC'D 24 MARS 2000

WIFO

PCT

PA 202352



# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

February 02, 2000

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/141,247


FILING DATE: June 30, 1999

## PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

  
P. SWAIN  
Certifying Officer

# PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

Attn: Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number **P54932** Type a plus sign (+) inside this box --> **+**

## INVENTOR(s)/APPLICANT(s)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
OHGA, Kazuhiko			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
UCHIDA, Hiroshi			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
FUJIMOTO, Masayuki			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN
TAJIMA, Tsuneo			Oita-shi, Oita 870-0111 JAPAN

## TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)

**CATALYST FOR HYDROGENATION, PRODUCTION PROCESS OF THE CATALYST, AND PRODUCTION PROCESS OF HYDROGENATED ESTER USING THE CATALYST**

## CORRESPONDENCE ADDRESS

SUGHRUE, MION, ZINN, MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3202  
U.S.A.  
Tel: (202) 293-7060  
Fax: (202) 293-7860

## ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

<input checked="" type="checkbox"/> Specification*	Number of Pages <u>31</u>	Small Entity Statement
<input type="checkbox"/> Japanese Language	Number of Claims <u>9</u>	
<input type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets <u>0</u>	Other (specify)

## METHOD OF PAYMENT (check one)

<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional Application filing fees. The Office is also directed and authorized to charge or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880. <input type="checkbox"/> The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and/or credit any difference or overpayment to Deposit Account No. 19-4880.	Provisional Application Filing Fee Amount <b>\$150.00</b>
---	---

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.  
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

*Waddell A. Biggart*

Date: June 30, 1999

Waddell A. Biggart  
Type or Printed Name

Registration No. 24,861

☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

**PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY**

06/30/99

06/30/99

06/30/99

06/30/99

06/30/99

【書類名】 明細書

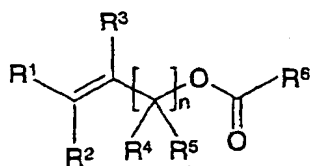
【発明の名称】 水素化触媒、該触媒の製造方法、及び該触媒を用いた水素化エステルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（1）で表される不飽和基含有エステルを水素化して一般式（2）で表される水素化エステルを製造する方法に用いる周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する触媒において、該触媒の酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{mmol/g}$ 以下であることを特徴とする水素化触媒。

一般式（1）

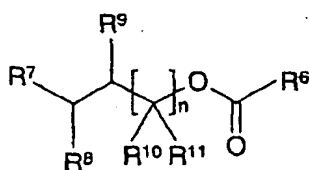
【化1】



（ $n$ は0または1を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基または水素原子を表し、 $R^6$ は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表す。）

一般式（2）

【化2】



（ $n$ は0または1を表し、 $R^6$ は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭

素数 1～10 のアルケニル基または水素原子を表す。)

【請求項 2】 周期律表の 8 族元素、9 族元素及び 10 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属が、パラジウム、ルテニウム、及びロジウムの中から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1 記載の水素化触媒。

【請求項 3】 以下の第 1 工程～第 2 工程からなることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の水素化触媒の製造方法。

#### 第 1 工程

金属化合物を、酸点が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  以下の担体に担持させ金属化合物担持担体を得る工程。

#### 第 2 工程

第 1 工程で得た金属化合物担持担体の金属化合物を還元して、水素化触媒を得る工程。

【請求項 4】 金属化合物が、パラジウム、ルテニウム及びロジウムの中から選ばれた少なくとも一種以上を含む化合物であることを特徴とする請求項 3 記載の水素化触媒の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の水素化触媒を用いて、一般式 (1) で表される不飽和基含有エステルを水素化して、一般式 (2) で表される水素化エステルを製造することを特徴とする水素化エステルの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の水素化触媒を用いて、酢酸アリル、酢酸クロチル、酢酸メタリル、プロピオン酸アリル、プロピオン酸クロチル、プロピオン酸メタリル、酢酸ビニル、酢酸 1, 3-ブタジエニル、酢酸 1-メチル-1-プロペニル、プロピオン酸ビニル、プロピオン酸 1, 3-ブタジエニル、及びプロピオン酸 1-メチル-1-プロペニルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の不飽和基含有エステルを水素化することを特徴とする水素化エステルの製造方法。

【請求項 7】 反応温度が  $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲で水素化することを特徴と

する請求項5または請求項6のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法。

【請求項8】 請求項5～請求項7のいずれかに記載の水素化エステルの製造方法において、原料である不飽和基含有エステルを不活性溶媒で希釈し、該希釈液を原料含有液として用いることを特徴とする水素化エステルの製造方法。

【請求項9】 不活性溶媒が、原料である不飽和基含有エステルに相当する水素化エステルであることを特徴とする請求項8記載の水素化エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素化触媒、その水素化触媒の製造方法及びその水素化触媒を用いた水素化エステルの製造方法に関する。さらに詳しくは、不飽和基含有エステルを水素化して相当する水素化エステルを得る際に、水素化分解によるカルボン酸の生成量を低減し、かつ不飽和基含有エステルを高い転化率及び高収率で水素化エステルに転化することが可能な水素化触媒、該触媒の製造方法、及び該触媒を用いた水素化エステルの製造方法に関する。

【0002】

なお、本明細書に記載の「水素化エステル」とは、原料として使用する不飽和エステルの不飽和部分の全部又は一部を水素化することにより得られたエステルを意味する。従って、「水素化エステル」とは、一般に言う飽和エステルはもちろんのこと、原料である不飽和エステルに複数の不飽和基が存在する場合、その全てが水素化された物（いわゆる飽和エステル）のみならず、その一部が水素化された物、及びそれらの混合物を示すものである。

【0003】

例えば、原料である不飽和基含有エステルとして酢酸アリルを用いた場合の水素化エステルとは酢酸n-プロピルを指し、また、酢酸1,3-ブタジエニルを用いた場合は酢酸n-ブチル、酢酸n-3-ブテン、及びこれらの混合物を指す。

【0004】

【従来の技術】

飽和エステル類は溶剤や反応溶媒として多用され、工業上重要な化合物である。これら飽和エステル類は、例えば、特開平5-194318号公報に開示されているように、一般に飽和エステルに対応するアルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化を介して製造される。

#### 【0005】

しかし、エステル化反応系では、副生成物である水を系外に取り除かなければ反応の平衡状態を生成物である飽和エステルを増加する側に傾けることができず、工業的に有利な原料転化率や反応速度を得ることは困難である。これを解決するために、例えば特開平5-194318号公報を始めとするさまざまな提案がなされている。しかし、該公報にもあるようにエステル化を介する飽和エステル類の工業的な製造方法には、他の反応系を介するより複雑な反応装置や反応工程を必要とする問題点がある。

#### 【0006】

更に、アルコールとカルボン酸との縮合によるエステル化反応では、系内での水の生成が避けられない。しかしながら水の蒸発潜熱は他の有機化合物の蒸発潜熱に比べ極端に大きいので、水の蒸留分離に多大のエネルギーを消費する等の問題点もある。

#### 【0007】

他方、エステルのアルコール部位にアリル基、メタリル基、ビニル基等を含有する不飽和基含有エステルは、対応するオレフィンとカルボン酸との酸化的カルボキシ化反応を介して、極めて高収率、かつ高空時収率で工業的に生産することができる（例えば、特開平1-197457号公報）。

#### 【0008】

従って、容易に入手できるこれら不飽和基含有エステルに対して水素化反応を行い、相当する水素化エステル（特に飽和エステル）を製造する方法が種々検討されてきた。

#### 【0009】

不飽和基含有エステルの水素化触媒としては、周期律表（国際純正及び応用化学連合無機化学命名法改訂版（1989年）による、以下同じ）の8族元素、9

族元素、10族元素の中から選ばれる金属が有効であることが従来から知られている。この方法での問題点として、不飽和基含有エステルの水素化分解が指摘されている。すなわち、一般式(1)で示されるアリル型のエステルや、

エノール型のエステルを、8族元素、9族元素、10族元素の中から選ばれる金属を含有する触媒の存在下に水素化して飽和エステルを製造する際に、原料である不飽和基含有エステルの水素化分解反応が起こり、相当するカルボン酸とアルカンを副生成物として発生することが知られている(接触水素化反応—有機合成への応用—(東京化学同人 1987年4月10日発行 第1版第1刷), 116頁)。

#### 【0010】

この問題点を解決するために、エノール型のエステルの水素化分解反応を抑制する方法としては、パラジウム金属を触媒に用いる方法が知られている(接触水素化反応—有機合成への応用—(東京化学同人 1987年4月10日発行 第1版第1刷), 116頁)。また、アリル型のエステルの水素化分解反応を抑制する方法としては、ロジウム金属を触媒に用いることも知られている(W. F. Berkowitz, I. Sasson, P. S. Sampathkumar, J. Hrabale, S. C. Choudhry, D. Pierce, *Tetrahedron Lett.*, 1979年, 1641頁)。

#### 【0011】

しかし、上記触媒は、それぞれエノール型のエステルまたはアリル型のエステルのいずれか一方のエステルの水素化に対しては効果的に水素化分解反応を抑制できるものの、両方の不飽和基含有エステルの水素化に対しては有効に水素化分解反応を抑制できるものではなかった。

#### 【0012】

一方、ニッケル系水素化触媒を使用した不飽和基含有エステルから飽和エステルを製造する方法(特開平9-194427号公報)が開示されている。本法によれば、パラジウム金属を触媒に用いる方法及びロジウム金属を触媒に用いる方法に比べ、効果的に水素化分解反応を抑制することが可能である。

#### 【0013】

しかしながら、本法を用いても溶剤や反応溶媒として多用される飽和エステル類の製品規格に達する高純度の飽和エステルを簡便に得ることは困難である。すなわち、飽和エステル類の製品規格として求められるカルボン酸の量の許容量は50ppm以下の濃度であり、かつ飽和エステルの純度は99.5重量%以上である。また、一般に原料である不飽和基含有エステル（例えば、酢酸アリル）と生成物である飽和エステル（例えば、酢酸n-プロピル）とを、簡単な蒸留により分離することは困難であり、製品規格を達成するためには精密な多段蒸留が必須である。

#### 【0014】

これらのことを考慮し、かつ反応後の精製工程を簡略化するためには、不飽和基含有エステルの転化率を99.8%以上にしかつ副生成物としてできるカルボン酸の選択率を極力少なくし（カルボン酸の選択率は2.0%以下が望ましい）、かつ水素化エステル（特に飽和エステル）への選択率を高くする（飽和エステルの選択率は98.0%以上にする）ことが必須である。

#### 【0015】

しかしながら、例えば特開平9-194427号公報には、ニッケル系水素化触媒を用い不飽和基含有エステルから飽和エステルを製造する場合に、不飽和基含有エステルの転化率を99.8%以上にしかつそのときの飽和エステルとカルボン酸の選択率を、それぞれ98.0%以上、2.0%以下にすることが達成された記述はない。

#### 【0016】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、不飽和基含有エステルから対応する水素化エステル（特に飽和エステル）を高選択率かつ高収率に得るための水素化触媒、該触媒の製造方法及び該触媒を用いた水素化エステルの製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決すべく一般式（1）で表される不飽和基含有エステルの水素化反応に用いる触媒について、該触媒の各種パラメーターに注目しつ



つ鋭意検討を重ねた。

#### 【0018】

その結果、不飽和基含有エステルを水素化して相当する水素化エステルを製造する方法に用いる周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する触媒において、該触媒のアンモニア昇温脱着法 (Temperature Programmed Desorption 以下「TPD法」と略す。) で測定した酸点が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  以下であるとき、原料である不飽和基含有エステルの分解反応を殆ど伴わずに水素化エステルが高収率で得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0019】

このような、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する水素化触媒の酸点を少なくすることによって、エノール型のエステルやアリル型のエステルの水素化反応の際に起きる水素化分解反応のいずれの場合も効果的に抑止でき、かつ高選択率で水素化が可能になるということに関する知見は、従来全く知られていなかった。

#### 【0020】

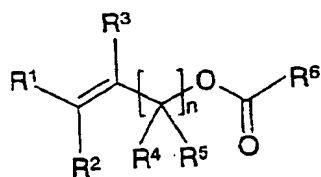
すなわち本発明 (I) は、一般式 (1) で表される不飽和基含有エステルを水素化して一般式 (2) で表される水素化エステルを製造する方法に用いる周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する触媒において、該触媒の酸点が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  以下であることを特徴とする水素化触媒である。

#### 【0021】

一般式 (1)

#### 【0022】

## 【化3】

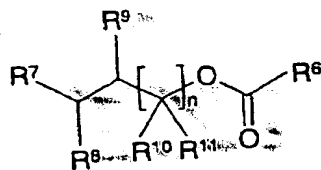


( $n$ は0または1を表し、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基または水素原子を表し、 $R^6$ は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表す。)

一般式(2)

【0023】

## 【化4】



( $n$ は0または1を表し、 $R^6$ は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表し、 $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基または水素原子を表す。)

また、本発明(I I)は、以下の第1工程～第2工程からなることを特徴とする、本発明(I)に記載の水素化触媒の製造方法である。

第1工程

金属化合物を、酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下の担体に担持させ金属化合物担持担体を得る工程。

第2工程

第1工程で得た金属化合物担持担体の金属化合物を還元して、水素化触媒を得

る工程。

【0024】

更に、本発明（ⅠⅠⅠ）は、本発明（Ⅰ）に記載の水素化触媒を用いて、一般式（1）で表される不飽和基含有エステルを水素化して一般式（2）で表される水素化エステルを製造することを特徴とする水素化エステルの製造方法である。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0026】

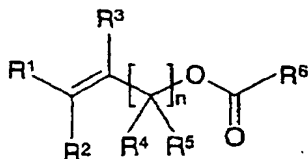
本発明（Ⅰ）は、一般式（1）で表される不飽和基含有エステルを水素化して一般式（2）で表される水素化エステルを製造する方法に用いる周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する触媒において、該触媒の酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下であることを特徴とする水素化触媒である。

【0027】

一般式（1）

【0028】

【化5】

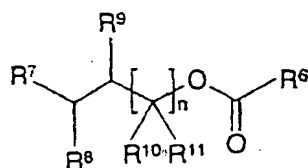


（ $n$ は0または1を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基または水素原子を表し、 $R^6$ は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表す。）

一般式（2）

【0029】

## 【化6】



( $n$ は0または1を表し、 $R^6$ は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基または水素原子を表す。)

本発明(1)の水素化触媒は、アンモニア-TPD法で測定した酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下である、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する水素化触媒であれば特に制限はない。

## 【0030】

酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ より多い触媒を用いると、一般式(1)で示される不飽和基含有エステルの水素化分解により生ずる相当するカルボン酸の選択率が高くなってしまふ恐れがあり、好ましくない。好ましくは酸点が $0.5 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.3 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下である。

## 【0031】

触媒の酸点と水素化分解反応の起こり易さの理論的解釈は、現在のところはっきりとは解明されていないが、触媒上で水素化分解反応が起きる場合には、触媒上のラジカル開裂反応、 $S_N1$ イオン反応、 $S_N1$ 型反応または $S_N2$ 型反応のいずれかの機構が主として、または2種以上の機構が並行して進行すると推測される。このとき、触媒に酸点が多く存在すると、その酸が不飽和基含有エステルの酸素に吸着あるいは結合し、アルケニル基の末端炭素(エステルの酸素と結合している炭素)とエステルの酸素との間のC-O結合間の電子密度が減少することになり、その結果、ラジカル開裂反応も、 $S_N1$ 型反応もまた $S_N2$ 型反応もおこりやすくなり、水素化分解の割合が多くなることが推測される。

## 【0032】

本明細書記載のアンモニア-TPD法について以下に説明する。

## 【0033】

まず、アンモニア分子を触媒に吸着させ、その後、昇温によりアンモニアを脱離させる。このとき、複数の吸着種が違った強さの吸着結合をもち、不可逆的吸着状態にある場合、触媒の温度を少しずつ増加させると表面と弱く結合した吸着種から順次脱離する。吸着結合力の差が十分に大きい場合、この脱離反応は異なる温度域で起こり、脱離分子の再吸着が無い条件ではそれぞれの吸着種が区別できることになる。この原理に基づいて吸着分子の脱離過程を解析する方法であり、詳しくは、「触媒」（触媒学会編 V o l 2 4 N o . 3 2 2 5 頁～230 頁 昭和57年6月30日発行）に記されている。なお、本明細書記載の酸点の測定には、真空排気型TPD装置を使用する。

## 【0034】

なお、本明細書記載の酸点の値は、後述の実施例に記載の測定条件で測定したときの230℃～600℃の範囲で脱離したアンモニア分子の数を、サンプルの使用量で割った値である。

## 【0035】

本発明の水素化触媒は、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる少なくとも1種の金属を含んでいる。金属の具体例としては周期律表の8族元素には鉄、ルテニウム、オスミウム、9族元素にはコバルト、ロジウム、イリジウム、10族元素にはニッケル、パラジウムおよび白金等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。好ましい金属としてはパラジウム、ロジウム、及びルテニウムの中から選ばれる少なくとも1種以上の金属である。

## 【0036】

周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる金属は、金属単独で用いても担体に担持して用いてもよいが、担体に担持した方が固定層反応装置を用いた場合に不飽和基含有エステルとの接触工程で大きな金属表面積を得ることができるので好ましい。

## 【0037】

次に、本発明の水素化触媒の製造方法について説明する。

# 【0038】

本発明（11）は、以下の第1工程～第2工程からなることを特徴とする、本発明（I）に記載の水素化触媒の製造方法である。

## 第1工程

金属化合物を、酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下の担体に担持させ金属化合物担持担体を得る工程。

## 第2工程

第1工程で得た金属化合物担持担体の金属化合物を還元して、水素化触媒を得る工程。

# 【0039】

まず、本発明の水素化触媒の製造方法に使用される金属化合物について説明する。

# 【0040】

本発明の水素化触媒の製造方法に使用される金属化合物は、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる金属を含む金属化合物である。

# 【0041】

これらの金属化合物としては、硝酸、硫酸、塩酸等の鉱酸塩が一般的であるが、酢酸等の有機酸塩、水酸化物、酸化物または錯塩などを使用することもできる。具体的には、鉄化合物としては、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}_4(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の無機化合物、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物が挙げられる。ルテニウム化合物としては、 $\text{RuCl}_3$ 等の無機化合物、 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物、ペンタアンミンルテニウムクロリド、トリルテニウムドデカカルボニル等の配位化合物が挙げられる。オスミウム化合物としては、 $\text{OsCl}_3$ 等の無機化合物が挙げられる。コバルト化合物としては、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CoSO}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物が挙げられる。ロジウム化合物としては、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の無

機化合物、 $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等の有機化合物、テトラロジウム (I I I) ドデカルボニル等の配位化合物が挙げられる。イリジウム化合物としては、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_4$ 等の無機化合物が挙げられる。ニッケル化合物としては、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{NiSO}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物が挙げられる。パラジウム化合物としては、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 等の無機化合物、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物、テトラアンミンパラジウム (I I) クロリド等の配位化合物が挙げられる。白金化合物としては、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $\text{PtCl}_2$ 等の無機化合物、 $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 等の有機化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。好ましい金属化合物としては、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、パラジウム化合物を挙げることができる。

#### 【0042】

次に、本発明の水素化触媒の製造方法に使用される担体について説明する。

#### 【0043】

本発明の水素化触媒の製造方法に使用される担体は、アンモニア-TPD法による酸点が $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下であれば特に制限はない。 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ を越えた酸点を有する担体を使用すると、調整された触媒の酸点も $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ を越える恐れがあり、その場合不飽和基含有エステルの水素化分解反応が促進される恐れがある。担体の酸点として、好ましくは $0.5 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.3 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ 以下である。

#### 【0044】

本発明の水素化触媒の製造方法に使用される担体の種類には特に制限はない。具体例としては $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、珪藻土、カーボンまたはこれらの混合物等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0045】

本発明の水素化触媒の製造方法に使用される担体の比表面積には特に制限はない。しかし、触媒金属の良好な分散を可能にするために高い比表面積を有するも

のが好ましい。具体的には、BET法による比表面積の値が $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましい。なお、本明細書記載の「BET法による比表面積」とは、Brunauer, Emmett, Tellerの3人によって導かれた吸着等温式を用いて求めた比表面積である。詳しくは「実験化学講座7 界面化学（丸善（株） 昭和43年8月10日発行 第3版 第3刷），489頁11・5 触媒表面積決定法」の項に記述がある。

#### 【0046】

また、担体の全細孔容積には特に制限はないが、 $0.05\text{ ml}/\text{g} \sim 6.5\text{ ml}/\text{g}$ が好ましい。なお、本明細書記載の「全細孔容積」とは、飽和蒸気圧における吸着量より求められた、試料1g当たりの細孔の全容積で定義される量である。詳しくは「触媒工学講座4 触媒基礎測定法（（株）地人書館 昭和39年7月30日発行 初版），69頁 1・3・2全細孔容積（C）飽和蒸気圧における吸着量より求める方法」の項に記述がある。

#### 【0047】

本発明の水素化触媒の製造方法に使用される担体の形状については、特に制限はないが、ペレット状、球状、中空円柱状及びスポーク車輪並びに平行なフローチャンネルを有する蜂の巣状の形のモリス触媒担体または開放性孔系を有する発砲セラミックが好適であり、さらに好ましくは、ペレット状、球状である。

#### 【0048】

本発明の水素化触媒の製造方法に使用される担体は、担体に担持した触媒を触媒層にばら積みした場合、圧力低下が過大になりすぎることなしに使用でき、かつばら積みした場合、ばら積みの総容量に比べて非常に高い幾何学的表面積を有することが好ましい。従って、具体的には、触媒担体が $0.5\text{ mm} \sim 5.0\text{ mm}$ の範囲の外寸であることが好ましく、さらに好ましくは $1.0\text{ mm} \sim 4.5\text{ mm}$ の範囲の外寸である。

#### 【0049】

次に、本発明（I）の水素化触媒の製造工程について説明する。

#### 【0050】

第1工程即ち、金属化合物を酸点が $1.0 \times 10^{-1}\text{ mmol}/\text{g}$ 以下の担体に



担持させ金属化合物担持担体を得る工程では、液体に溶解させた金属化合物を用いて行うことが一般的である。金属化合物を溶解させる液体としては、その金属化合物の溶解性が高く、担体が吸収可能なものが望ましく、水性液が用いられることが多い。

#### 【0051】

なお、本明細書記載の「水性液」とは、純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液及び純水とアルコールの混合液等の水を必須成分とする均一相の液を意味する。

#### 【0052】

また、担持方法としては、特に制限はないが、一般に知られる共沈殿（「触媒工学講座5 触媒調製および試験法（（株）地人書館 昭和40年9月30日発行）、8頁 1・1・6沈殿の純度と共沈殿」に記載）を利用する方法、エバポレーションやスプレー噴霧による強制担持法、含浸法（「接触水素化反応—有機合成への応用—（東京化学同人 1987年4月10日発行 第1版第1刷））、5頁 1・2・2含浸法の項に記載の方法）が採用されるが、好ましい方法は、含浸法、スプレー噴霧による強制担持法である。

#### 【0053】

さらに、金属化合物担持担体の金属化合物を、使用した液体に不溶化する工程を設けても良い。その不溶化方法としては特に制限はないが、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ や $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等の塩基性物質を添加して、酸化物あるいは水酸化物に変換し不溶化させることが一般的である。

#### 【0054】

担体に担持させた後、必要に応じて水洗し $20^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ で乾燥させても良い。

#### 【0055】

次に、第2工程即ち、第1工程で得た金属化合物担持担体の金属化合物を還元して、水素化触媒を得る工程について説明する。第2工程で行われる還元方法としては一般的な還元方法であれば特に制限はない。具体的には、公知の液相還元処理、例えば $\text{NaBH}_4$ やヒドラジン等の還元剤を使用した液相還元処理や公知の気相還元処理、例えば水素気流下で加熱する気相還元処理を挙げることができ

るが、これらに限定されるものではない。

【0056】

本発明において、周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる金属成分の担体への担持量には特に制限はない。周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる金属のコストや触媒活性を考慮すると、0.01重量%～20重量%の範囲になるように調整することが好ましく、さらに好ましくは、0.1重量%～10重量%の範囲である。

【0057】

次に、本発明の水素化エステルの製造方法について説明する。

【0058】

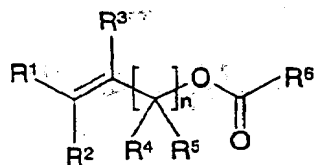
本発明の水素化エステルの製造方法では、一般式(1)で表される不飽和基含有エステルを、一般式(2)で表される水素化エステルの原料として使用することができる。

【0059】

一般式(1)

【0060】

【化7】

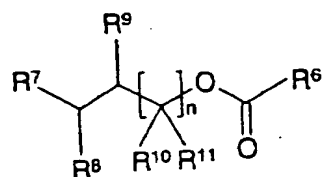


(nは0または1を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基または水素原子を表し、R<sup>6</sup>は、炭素数1～10の任意のアルキル基を表す。)

一般式(2)

【0061】

【化 8】



( $n$  は 0 または 1 を表し、 $R^6$  は、炭素数 1 ～ 10 の任意のアルキル基を表し、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルケニル基または水素原子を表す。)

本発明で使用できる一般式 (1) の  $n = 1$  に該当するエステル例としては、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び  $R^5$  がすべて水素原子であるアリルエステル、 $R^3$  がメチル基であり  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、及び  $R^5$  がすべて水素原子であるメタリルエステル、 $R^1$  がメチル基であり  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、及び  $R^5$  がすべて水素原子であるクロチルエステルを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

具体的には、酢酸アリル、プロピオン酸アリル、酢酸メタリル、プロピオン酸メタリル、酢酸クロチル、プロピオン酸クロチル等を好ましく使用することができ、特に好ましくは、酢酸アリル、酢酸メタリル、酢酸クロチルである。

【0063】

また、 $n = 0$  に該当するエステル例としては、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  がすべて水素原子であるビニルエステル、 $R^1$  がビニル基であり  $R^2$ 、及び  $R^3$  がすべて水素原子である 1, 3-ブタジエニルエステル、 $R^1$  及び  $R^3$  がメチル基であり  $R^2$  が水素原子ある 1-メチルー1-プロペニルエステルを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0064】

具体的には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸 1, 3-ブタジエニル、プロピオン酸 1, 3-ブタジエニル、酢酸 1-メチルー1-プロペニル、プロピオン酸 1-メチルー1-プロペニル等を好ましく使用することができ、特に好ましくは、酢酸 1, 3-ブタジエニル、酢酸 1-メチルー1-プロペニルである。

## 【0065】

一方、生成物である一般式(2)の $n=1$ に相当するエステルの具体例としては、酢酸アリルの水素化により生成する酢酸 $n$ -プロピル、プロピオン酸アリルの水素化により生成するプロピオン酸 $n$ -プロピル、酢酸メタリルの水素化により生成する酢酸イソブチル、プロピオン酸メタリルの水素化により生成するプロピオン酸イソブチル、酢酸クロチルの水素化により生成する酢酸 $n$ -ブチル、プロピオン酸クロチルの水素化により生成するプロピオン酸 $n$ -ブチル等を挙げる事が出来るが、これらに限定されるものではない。

## 【0066】

また、同じく生成物である一般式(2)の $n=0$ に相当するエステルの具体例としては、酢酸ビニルの水素化により生成する酢酸エチル、プロピオン酸ビニルの水素化により生成するプロピオン酸エチル、酢酸1,3-ブタジエニルの水素化により生成する酢酸 $n$ -ブチル、酢酸3-ブテニル、及びこれらの混合物、プロピオン酸1,3-ブタジエニルの水素化により生成するプロピオン酸 $n$ -ブチル、プロピオン酸3-ブテニル、及びこれらの混合物、酢酸1-メチル-1-プロペニルの水素化により生成する酢酸 $sec$ -ブチル、プロピオン酸1-メチル-1-プロペニルの水素化により生成するプロピオン酸 $sec$ -ブチル等を挙げる事が出来るが、これらに限定されるものではない。

## 【0067】

本発明の水素化エステルの製造方法における反応温度には特に制限はない。原料の種類によっても異なるが $0^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。反応温度が $0^{\circ}\text{C}$ 未満では十分な反応速度が得られず、また $200^{\circ}\text{C}$ を越えると水素化分解が進行し易くなりいずれも好ましくない。具体的には、例えば酢酸アリルを原料として用いる場合には $40^{\circ}\text{C}$ ~ $150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であることが好ましい。

## 【0068】

なお、本明細書記載の「反応温度」とは水素化反応時の反応器内の温度であり、例えば、断熱式の液相反応の場合には水素化に伴う発熱量が大きいため反応器入口と反応器出口の温度は大きく異なるが、この場合には反応器入口から反応器出口までのすべての温度範囲を意味する。

## 【0069】

本発明の水素化エステルの製造方法における反応圧力については特に制限はない。反応圧力は、気相反応の場合は常圧でも十分な活性が得られる。このため常圧で実施することが好ましい。しかし、不飽和基含有エステルが200℃以下の温度で気化できる程度の加圧であれば、加圧条件で反応を加速することも可能である。

## 【0070】

一方、液相反応の場合は溶存水素濃度を確保するために、通常は水素ガスでの加圧が必要となる。この場合の反応圧力は、0.1MPa（ゲージ圧）～10MPa（ゲージ圧）の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.3MPa（ゲージ圧）～5MPa（ゲージ圧）の範囲である。0.1MPa未満（ゲージ圧）では反応が十分に促進されず、一方10MPa（ゲージ圧）を越えると水素化分解反応の選択性が大きくなる恐れがあり好ましくない。

## 【0071】

本発明の水素化エステルの製造方法における反応系の供給ガスである水素ガスについては、特に制限はない。一般に市販されている水素ガスであれば、特に問題はない。またさらに、必要に応じて窒素または希ガスなどを希釈剤として添加して使用することもできる。

## 【0072】

本発明の水素化エステルの製造方法を実施するにあたり、原料の水素ガスは高純度のものを用いることが好ましい。また、供給される水素ガスの量は、不飽和基含有エステルから相当する飽和エステルを製造するのに必要な水素ガスの理論量以上であることが必要であるが、理論量の1.1倍～3.0倍の範囲であることが好適であり、さらに好ましくは理論量の1.1倍～2.0倍の範囲である。

## 【0073】

理論量の水素ガスの供給量では、水素化分解反応等の副反応によって消費した量の水素が不足してしまう恐れがあり好ましくない。また、水素ガスの供給量が、極端に多すぎると、経済的に好ましくない。

## 【0074】

次に、本発明の水素化エステルの製造方法における反応形態について説明する。

【0075】

本発明の水素化エステルの製造方法における反応形態は、気相反応、液相反応のいずれでも可能である。

【0076】

まず、気相反応の場合について説明する。

【0077】

気相反応の場合の反応装置の構造形式は、固定層型反応装置、移動層型反応装置、流動層型反応装置等の使用が可能であるが、固定層反応装置が最も一般的である。詳しくは「反応工学」（橋本健治著（株）培風館 1979年発行）に記載されている。

【0078】

しかし、気相反応の場合には、以下のことを考慮する必要がある。

【0079】

一般に、水素化に伴う発熱量は極めて大きい（例えば、酢酸アリル1kgの水素化に伴う発熱量が、約1607kJである）。一方、気相反応の場合は反応器への反応物質の投入温度を沸点以上にしなければならない。この場合、空時収率を高くしようとする、水素化に伴う発熱量が増加し反応器内の温度が200℃を越えて上昇し、水素化分解反応が加速してしまう恐れがある。この対策として、空時収率を低くし発熱量を抑制するか、あるいは冷却等による温度制御が必要になる。この点、液相反応の場合には反応器への反応物質の投入温度が沸点以下でよく、反応温度を200℃以下に保ち易いという利点がある。

【0080】

以下に液相反応の場合について説明する。

【0081】

液相反応の場合における反応装置の構造形式の具体例としては、固定層型、流動層型、攪拌槽型等の反応装置を挙げることができる。詳しくは、「工業反応装置—選定・設計・実例—」（橋本健治編（株）培風館 1984年発行）に記載

されている。

#### 【0082】

反応後の触媒と生成物の分離を考慮すると、これらの反応装置の中で固定層型反応装置が最も好ましい。

#### 【0083】

本発明の水素化エステルの製造方法では、水素ガスを使用するので、固定層型反応装置を用いた液相反応での流体の流れ方は、原料を含む液体と水素ガスを含む気体の2相流である。気液2相流の場合には、原料の気体と液体の流れ方から、気液向流、気液下向並流、気液上向並流の3つの方式に分けられ、本発明では、そのいずれも使用可能であるが、反応に必要な水素と触媒が効率的に接触できるという利点から、気液下向並流式が最も好ましい。

#### 【0084】

前記のことを総合すると、水素化分解を抑制しつつ空時収率を高くするための最も好ましい反応形態は、気液2相流の液相反応であり、その流体の流れ方は気液下向並流式である。

#### 【0085】

さらに、気液2相流の液相反応を行う場合の、反応系内の発熱による温度上昇が原因で起きる水素化分解反応を抑制するために、不活性溶媒で不飽和基含有エステルを希釈し、該希釈液を反応液として使用する断熱系液相反応で水素化反応を行うことが好ましい。その理由は、反応液中の不飽和基含有エステルの濃度を低くすることにより、反応器を冷却する等の措置を行う必要がないからである。

#### 【0086】

なお、本明細書記載の「不活性溶媒」とは、水素化反応に影響を与えることのない溶媒のことを指し、具体的には、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素溶媒、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、アセトン、2-ブタノン等のケトン溶媒、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸n-プロピル等のエステル溶媒等を挙げることができる。

#### 【0087】

これらの中で、不飽和基含有エステルを希釈するための不活性溶剤として特に好ましいものは、反応生成物に相当する水素化エステルである。その理由は、反応後、不活性溶剤と生成物とが同一物質であるので、不活性溶媒と生成物の精製分離の必要がないからである。

#### 【0088】

不飽和基含有エステルを相当する水素化エステルで希釈する方法に特に制限はない。もちろん、不飽和基含有エステルの水素化により生成した水素化エステルの一部又は全部を不飽和基含有エステルの希釈するための不活性溶媒としてリサイクルしても構わない。

#### 【0089】

不活性溶媒で希釈した場合の不飽和基含有エステルの濃度には、特に制限はない。反応系内の発熱による極端な温度上昇を抑制するためには1重量%～50重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは3重量%～30重量%である。

#### 【0090】

不飽和基含有エステルの濃度が1重量%未満では、発熱による極端な温度上昇は十分に抑制できるものの、不飽和基含有エステルの濃度が低く生産性が低くなりすぎてしまう。50重量%を越えると、発熱による極端な温度上昇を十分に抑制することが困難にな留恐れがあり好ましくない。さらに、断熱式の気液2相流の液相反応では、反応器の温度を0℃～200℃の範囲に制御できなくなる恐れもある。

#### 【0091】

本発明により、不飽和基含有エステルを水素化する際に、水素化分解反応を抑制できる水素化触媒及び、その触媒を用い、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸sec-ブチル等の水素化エステルを得ることができる。

#### 【0092】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、こ



れらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の転化率、選択率、収率の定義は下記式による。

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{反応で消費された不飽和基含有エステルのモル数}}{\text{反応器に仕込まれた不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{生成した水素化エステルまたは副生成物のモル数}}{\text{反応で消費された不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\text{生成した水素化エステルのモル数}}{\text{反応器に仕込まれた不飽和基含有エステルのモル数}} \times 100$$

# 【0093】

## 【実施例】

### [実施例1（水素化触媒（1）の製造）]

予め190mlの水に溶解した1.66gの $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ （田中貴金属工業（株）製）（水溶液A）を1リットルのフラスコに導入した。このフラスコに200gのシリカ球（富士シリシア化学（株）製 商品名Cariact Q-10；酸点 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 、平均直径3mm、比表面積 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積 $1.0 \text{ ml/g}$ ）を加え、水溶液Aの全量をシリカに吸収させた。ビーカーに $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  2.63gを計り取り、ここに純水100gを加え溶解し水溶液Bを調整した。水溶液Aを吸収したシリカを、水溶液Bを調整したビーカーに加え、室温で20時間静置した。ヒドラジン1水和物を添加した後4時間攪拌した。その後触媒を濾取し48時間純水を流通した後、空気気流下 $110^\circ\text{C}$ 4時間乾燥し、水素化触媒（1）を得た。

# 【0094】

水素化触媒 (1) の酸点をアンモニア-TPD法で分析したところ、酸点  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$  であった。

# 【0095】

以下にアンモニア-TPD法の測定条件を記す。

測定機器；自動昇温脱離分析装置（真空排気型）（日本ベル（株）製）

測定試料の調製；乳鉢を用いて、サンプルを細かく粉砕した。細かく粉砕したサンプル 90 mg 計りとり、アンモニア-TPD測定の試料に用いた。

昇温条件；サンプルを 200℃ で 60 分乾燥した後、 $-10^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で冷却し、100℃ し、その後 100℃ で 1 時間アンモニアを吸着させる。10℃/分の速度で 600℃ まで昇温し、10 分間そのまま保持する。

酸点の計算；温度が 230℃～600℃ の範囲で脱離したアンモニアの分子数をサンプルの使用量で割ることにより求めた。

# 【0096】

[実施例 2（水素化触媒（2）の製造）]

予め 80 ml の水に溶解した 1.66 g の  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ （田中貴金属工業（株）製）（水溶液 A）を 1 リットルのフラスコに導入した。このフラスコに 200 g の  $\gamma$ -アルミナ球（日揮ユニバーサル（株）製、商品名 NST-3；酸点  $5.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 、平均直径 3.2 mm、比表面積  $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積  $0.90 \text{ ml/g}$ ）を加え、水溶液 A の全量を  $\gamma$ -アルミナに吸収させた。ビーカーに  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  2.63 g を計り取り、ここに純水 100 g を加え溶解し水溶液 B を調整した。水溶液 A を吸収した  $\gamma$ -アルミナを、水溶液 B を調整したビーカーに加え、室温で 20 時間静置した。次いでこれに、攪拌しつつ室温下で徐々にヒドラジン 1 水和物 12.9 g を加えた。ヒドラジン 1 水和物を添加した後 4 時間攪拌した。その後触媒を濾取し 48 時間純水を流通した後、空気気流下 110℃ 4 時間乾燥し、水素化触媒（2）を得た。

# 【0097】

水素化触媒（2）の酸点をアンモニア-TPD法で分析したところ、酸点  $5.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$  であった。

# 【0098】

アンモニア-TPD法の測定条件は、実施例1と同様の方法で行った。

#### 【0099】

##### [実施例3 (水素化触媒(3)の製造)]

予め90mlの水に溶解した2.765gの $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (田中貴金属工業(株)製) (水溶液A)を1リットルのフラスコに導入した。このフラスコに200gの $\gamma$ -アルミナ球 (住友化学(株)製 商品名KHA-24; 酸点 $1.0 \times 10^{-2} \text{mmol/g}$ )を加え、水溶液Aの全量を $\gamma$ -アルミナに吸収させた。ビーカーに $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  38gを計り取り、ここに純水100gを加え溶解し水溶液Bを調整した。水溶液Aを吸収した $\gamma$ -アルミナを、水溶液Bを調整したビーカーに加え、室温で20時間静置した。その後触媒を濾取し1リットルの純水で10回洗浄した後、70℃、10mmHgの条件下で乾燥した。その後、水素雰囲気下、200℃で2時間還元処理して、水素化触媒(3)を得た。

#### 【0100】

水素化触媒(3)の酸点をアンモニア-TPD法で分析したところ、酸点 $1.0 \times 10^{-2} \text{mmol/g}$ であった。

#### 【0101】

アンモニア-TPD法の測定条件は、実施例1と同様の方法で行った。

#### 【0102】

##### [実施例4 (水素化触媒(4)の製造)]

予め190mlの水に溶解した2.54gの $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業(株)製) (水溶液A)を1リットルのフラスコに導入した。このフラスコに200gのシリカ球 (富士シリシア化学(株)製 Cariact Q-10; 酸点 $1.1 \times 10^{-3} \text{mmol/g}$ 、直径約3mm、比表面積 $300 \text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積 $1.0 \text{ml/g}$ )を加え、水溶液Aの全量をシリカに吸収させた。ビーカーに $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  79gを計り取り、ここに純水100gを加え溶解し水溶液Bを調整した。水溶液Aを吸収したシリカを、水溶液Bを調整したビーカーに加え、室温で20時間静置した。その後触媒を濾取し1リットルの純水で10回洗浄した後、70℃、10mmHgの条件下で乾燥した。その後、

水素雰囲気下、200℃で2時間還元処理して、水素化触媒(4)を得た。

### 【0103】

水素化触媒(4)の酸点をアンモニア-TPD法で分析したところ、酸点 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ であった。

### 【0104】

アンモニア-TPD法の測定条件は、実施例1と同様の方法で行った。

### 【0105】

[実施例5(水素化触媒(5)の製造)]

予め80mlの水に溶解した2.41gの $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1\sim 3$ ) (和光純薬工業(株)製)(水溶液A)を1リットルのフラスコに導入した。このフラスコに200gのγ-アルミナ球(日揮ユニバーサル(株)製 商品名NST-3:酸点 $5.6 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 、平均直径3.2mm、比表面積 $165 \text{ m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積 $0.90 \text{ ml/g}$ )を加え、水溶液Aの全量をγ-アルミナに吸収させた。ビーカーに $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  6.91gを計り取り、ここに純水100gを加え溶解し水溶液Bを調整した。水溶液Aを吸収したγ-アルミナを、水溶液Bを調整したビーカーに加え、室温で5時間静置した。次いでこれに、攪拌しつつ室温下で徐々にヒドラジン1水和物12.9gを加えた。ヒドラジン1水和物を添加した後4時間攪拌した。その後触媒を濾取し48時間純水を流通した後、空気気流下110℃4時間乾燥し、水素化触媒(4)を得た。

### 【0106】

水素化触媒(4)の酸点をアンモニア-TPD法で分析したところ、酸点 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ であった。

### 【0107】

アンモニア-TPD法の測定条件は、実施例1と同様の方法で行った。

### 【0108】

[実施例6(水素化エステルの製造)]

内径20mmφのステンレス製円筒型反応器に、水素化触媒(1)130mlを充填し、反応器内の圧力を水素で2.0MPa(ゲージ圧)に調節し、反応器

の上部より、リサイクルした酢酸n-プロピル：酢酸アリル＝12.9：1（w t / w t）の混合液を40℃にし、550 ml / h rの速度で、また、水素を18.6 l / h rの速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は94℃であった。

# 【0109】

反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果、酢酸アリルの転化率は99.8%、酢酸n-プロピルの選択率は99.3%、酢酸n-プロピルの収率は99.1%であり、また、酢酸の選択率は0.6%であった。

# 【0110】

## [実施例7（水素化エステルの製造）]

水素化触媒（1）130 mlから水素化触媒（2）130 mlにかえ、反応器内の温度を2.0 MP a（ゲージ圧）から0.9 MP a（ゲージ圧）にかえた他は実施例1と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は94℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果、酢酸アリルの転化率は100.0%、酢酸n-プロピルの選択率は98.6%、酢酸n-プロピルの収率は98.6%であり、また、酢酸の選択率は1.3%であった。

# 【0111】

## [実施例8（水素化エステルの製造）]

水素化触媒（1）130 mlから水素化触媒（5）130 mlにかえた他は実施例1と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は94℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果、酢酸アリルの転化率は99.8%、酢酸n-プロピルの選択率は98.8%、酢酸n-プロピルの収率は98.6%であり、また、酢酸の選択率は1.1%であった。

# 【0112】

## [実施例9（水素化エステルの製造）]

水素化触媒（1）130 mlから水素化触媒（4）130 mlにかえた他は実

実施例 1 と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 94℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果、酢酸アリの転化率は 100.0%、酢酸 n-プロピルの選択率は 98.8%、酢酸 n-プロピルの収率は 98.8% であり、また、酢酸の選択率は 1.1% であった。

### 【0113】

#### [実施例 10（水素化エステルの製造）]

内径 20mmφ のジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、水素化触媒（3）130ml を充填し、ジャケット温度を 90.0℃ に設定し、反応器内の圧力を水素で 2.0MPa（ゲージ圧）に調節し、反応器の上部より、酢酸アリの 40℃ にし、300ml/hr の速度で、また、水素を 18.6l/hr の速度で流通した。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 90.5℃ であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果、酢酸アリの転化率は 100.0%、酢酸 n-プロピルの選択率は 98.0%、酢酸 n-プロピルの収率は 98.0% であり、また、酢酸の選択率は 1.9% であった。

### 【0114】

#### [実施例 11（水素化エステルの製造）]

水素化触媒（1）130ml から水素化触媒（2）130ml にかえ、酢酸アリルと酢酸 n-プロピルをそれぞれ酢酸 1, 3-ブタジエニルと酢酸 n-ブチルにかえ、水素の流通速度を 18.6l/hr から 37.2l/hr にかえた他は実施例 1 と同様の方法で行った。反応器出口（触媒層の底部）の温度は 95.5℃ であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー（島津科学（株）製、GC-14B、水素炎イオン化検出器）にて分析した結果、酢酸 1, 3-ブタジエニルの転化率は 100.0%、酢酸 n-ブチルの選択率は 99.1%、酢酸 n-ブチルの収率は 99.1% であり、また、酢酸の選択率は 0.9% であった。

### 【0115】

#### [比較例 1（水素化エステルの製造）]

内径20mmφのステンレス製円筒型反応器に、実施例1と同様の測定条件で測定したアンモニア-TPD法による酸点 $2.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ のスポンジニッケル触媒(Ni含量70% Al含量30% 日興リカ(株)製 商品名R-200L)130mlを充填し、反応器内の圧力を水素で0.9MPa(ゲージ圧)に調節し、反応器の上部より、リサイクルした酢酸n-プロピル:酢酸アリル=12.9:1(wt/wt)の混合液を40℃にし、550ml/hrの速度で、また、水素を18.6l/hrの速度で流通した。反応器出口(触媒層の底部)の温度は95.5℃であった。

## 【0116】

反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー(島津科学(株)製、GC-14B、水素炎イオン化検出器)にて分析した結果、酢酸アリルの転化率は100.0%、酢酸n-プロピルの選択率は94.0%、酢酸n-プロピルの収率は94.0%であり、また、酢酸の選択率は5.9%であった。

## 【0117】

## [比較例2(水素化エステル製造)]

内径20mmφのジャケット付きのステンレス製円筒型反応器に、実施例1と同様の測定条件で測定したアンモニア-TPD法による酸点 $2.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$ の担持型パラジウム触媒(アルミナ担体、パラジウム含量5% 田中貴金属(株)製)130mlを充填し、ジャケット温度を90.0℃に設定し、反応器内の圧力を水素で2.0MPa(ゲージ圧)に調節し、反応器の上部より、酢酸アリルを40℃にし、300ml/hrの速度で、また、水素を18.6l/hrの速度で流通した。反応器出口(触媒層の底部)の温度は90.5℃であった。反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー(島津科学(株)製、GC-14B、水素炎イオン化検出器)にて分析した結果、酢酸アリルの転化率は100.0%、酢酸n-プロピルの選択率は92.0%、酢酸n-プロピルの収率は92.0%であり、また、酢酸の選択率は7.9%であった。

## 【0118】

## [比較例3(水素化エステル製造)]

内径20mmφのステンレス製円筒型反応器に、実施例1と同様の測定条件で

測定したアンモニア-TPD法による酸点  $2.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  のスポンジニッケル触媒 (Ni 含量 70% Al 含量 30% 日興リカ (株) 製 商品名 ; R-222L) 130 ml を充填し、反応器内の圧力を水素で 0.9 MPa (ゲージ圧) に調節し、反応器の上部より、リサイクルした酢酸 n-ブチル : 酢酸 1, 3-ブタジエニル = 12.9 : 1 (wt/wt) の混合液を  $40^\circ\text{C}$  にし、 $550 \text{ ml/hr}$  の速度で、また、水素を  $37.2 \text{ l/hr}$  の速度で流通した。反応器出口 (触媒層の底部) の温度は  $95.5^\circ\text{C}$  であった。

#### 【0119】

反応器出口の液を凝縮し、ガスクロマトグラフィー (島津科学 (株) 製、GC-14B、水素炎イオン化検出器) にて分析した結果、酢酸 1, 3-ブタジエニルの転化率は 100.0%、酢酸 n-ブチルの選択率は 94.0%、酢酸 n-ブチルの収率は 94.0% であり、また、酢酸の選択率は 5.9% であった。

#### 【0120】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の触媒は即ちアンモニア-TPD法で酸点が  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$  以下である、周期律表の 8 族元素、9 族元素及び 10 族元素よりなる群から選ばれた少なくとも一種の金属を含有する水素化触媒の存在下に、一般式 (1) で示す不飽和基含有エステルの水素化反応を行うと、水素化分解によるカルボン酸の生成量を極端に少なくしかつ不飽和基含有エステルを高い転化率及び高収率で水素化エステルに転化できる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水素化分解を抑制しつつ、高収率で不飽和基含有エステルから相当する水素化エステルを製造する方法。

【解決手段】 周期律表の8族元素、9族元素及び10族元素の中から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する触媒において、該触媒が酸点 $1.0 \times 10^{-1} \text{ m mol/g}$ 以下であることを特徴とする水素化触媒、該触媒の製造方法、及び該触媒を用いる水素化エステルの製造方法。

【選択図】 なし

